

10/ 678 365  
Mar 01 2004



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 197 09 254 A 1

21 Aktenzeichen: 197 09 254.3  
22 Anmeldetag: 6. 3. 97  
43 Offenlegungstag: 10. 9. 98

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 F 218/08  
C 04 B 24/26  
C 08 L 31/04  
C 09 J 131/04  
// (C08L 31/04,23:02,  
31:02,33:08,33:10)  
(C08F 218/08,210:02,  
210:06,236:06,218:04,  
220:54,220:58,220:18,  
212:08,214:06,  
220:04,222:02,222:06,  
228:02,230:08)

DE 197 09 254 A 1

71 Anmelder:  
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE  
74 Vertreter:  
Rimböck, K., Dr., 81737 München

72 Erfinder:  
Figge, Reiner, Dipl.-Chem. Dr., 84539 Ampfing, DE;  
Braunsperger, Robert, 84489 Burghausen, DE;  
Weitzel, Hans-Peter, Dr., 84571 Reischach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von schutzkolloidfreien Dispersionen und Dispersionspulvern

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schutzkolloidfreien, wäßrigen Dispersionen von Vinylester-Copolymerisaten durch radikalische Emulsionspolymerisation von 40 bis 99,5 Gew.-% Vinylacetat, 0 bis 40 Gew.-% ein oder mehrere Alkene, 0 bis 40 Gew.-% ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Vinylester von C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylcarbonsäuren, der (Meth)-Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren, ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von 0,5 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigter Carbonsäureamide oder deren Derivate, 0,1 bis 5 Gew.-% ein oder mehrerer Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Emulgatoren, und mit Persulfat-Initiator polymerisiert wird. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von schutzkolloidfreien Dispersionspulvern durch Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung der genannten Dispersionen.

DE 197 09 254 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schuttkolloidfreien Dispersionen sowie ein Verfahren zur Herstellung von schuttkolloidfreien Dispersionspulvern durch Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung der genannten Dispersionen.

In Wasser redispersierbare Dispersionspulver auf der Basis von Vinylesterpolymerisaten sind aus dem Stand der Technik bekannt und werden vor allem zur Modifizierung von hydraulisch abbindenden Baustoffmassen eingesetzt. Diese redispersierbaren Dispersionspulver werden im allgemeinen durch Sprühtrocknung der entsprechenden wässrigen Dispersionen der Vinylesterpolymerisate hergestellt. Um die Redispersierbarkeit der sprühtrockneten Dispersionspulver in Wasser zu gewährleisten werden bei der Polymerisation in wässriger Dispersion und/oder beim Sprühtrocknungsprozeß Schutzkolloide zugegeben.

In der EP-A 632096 (US-A 5567750) wird die Sprühtrocknung von wässrigen Vinylester-Polymerisaten in Gegenwart von Polyvinylalkohol als Verdüsungsschutzkolloid beschrieben. Aus der EP-A 78449 (Derwent-Abstract AN 83-46976K) ist bekannt, die Verdüsung unter Zusatz von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten durchzuführen. Die EP-A 407889 (US-A 5225478) beschreibt die Verdüsung von wässrigen Polymerdispersionen in Gegenwart von Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten. Aus der EP-A 134451 (Derwent-Abstract AN 85-069875) ist die Herstellung von Dispersionspulvern durch Sprühtrocknung wässriger Dispersionen in Gegenwart von Stärken oder Proteinen bekannt.

Die Verwendung von Schutzkolloiden bei der Herstellung von redispersierbaren Dispersionspulvern bringt aber eine Reihe von Nachteilen mit sich. Die Schutzkolloide sind relativ teuer, müssen aber in deutlichen Mengen zur Sicherstellung einer ausreichenden Redispersierbarkeit bzw. Blockfestigkeit eingesetzt werden. Bei den erforderlichen Einsatzmengen wird der relative Bindemittelgehalt der Dispersionspulver reduziert und die anwendungstechnischen Eigenschaften der Dispersionspulver negativ beeinflusst. Darüberhinaus kann der Schutzkolloid-Zusatz die Dispersionspulver wasseranfällig machen und die Rheologie der Redispersion beeinflussen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren, schuttkolloidfreien Dispersionspulvern auf der Basis von Vinylester-Polymerisaten zur Verfügung zu stellen.

Ein emulgatorfreies und schuttkolloidfreies Dispersionspulver ist aus der DE-A 22 22 033 (US-A 3950302) bekannt. Nachteilig ist, daß der Herstellungsprozeß für die darin beschriebene Polymerdispersion nicht reproduzierbar ist.

Die EP-A 295727 betrifft die Herstellung von Vinylacetat-Ethylen-Copolymer-Dispersionen für die Anwendung in Coatings, wobei zur Reduzierung des Tacks ein tertiärer Vinylester (VeoVa9<sup>R</sup>) copolymerisiert wird. Die damit erhältlichen Copolymerisate können auch als schuttkolloidfreie Dispersionen und Dispersionspulver eingesetzt werden. In der EP-A 315278 wird gelehrt zur Erhöhung des Umsatzes bei der Copolymerisation von Vinylacetat, Ethylen und tertiären Vinylestern, diese in Gegenwart von Acrylsäureestern durchzuführen. Die EP-A 518406 betrifft die Herstellung von schuttkolloidfreien Dispersionen von Vinylacetat-Copolymerisaten mit Vinylpivalat, wobei ein oder mehrere wasserlösliche Comonomere copolymerisiert werden. Mit den darin beschriebenen Verfahrensweisen werden zwar schuttkolloidfreie Dispersionen zugänglich, die damit erhältlichen Polymerpulver zeigen aber nur sehr mäßige Redispersierbarkeit.

Eine weitere Aufgabe bestand daher darin, schuttkolloidfreie, wässrige Dispersionen von Vinylesterpolymerisaten zur Verfügung zu stellen, welche sich ohne Zusatz von Schutzkolloid zu Dispersionspulvern versprühen oder gefriertrocknen lassen, welche gute Redispersierbarkeit und Zementverträglichkeit zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von schuttkolloidfreien, wässrigen Dispersionen von Vinylester-Copolymerisaten durch radikalische Emulsionspolymerisation von 40 bis 99,5 Gew.-% Vinylacetat,

0 bis 40 Gew.-% ein oder mehrere Alkene,

0 bis 40 Gew.-% ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Vinylester von C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylcarbonsäuren, der (Meth)-Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren, ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von 0,5 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigter Carbonsäureamide oder deren Derivate,

0,1 bis 5 Gew.-% ein oder mehrerer Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Emulgatoren, und mit Persulfat-Initiator polymerisiert wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von schuttkolloidfreien; in Wasser redispersierbaren Dispersionspulvern durch Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung von schuttkolloidfreien, wässrigen Dispersionen von Vinylester-Copolymerisaten erhältlich durch radikalische Emulsionspolymerisation von

40 bis 99,5 Gew.-% Vinylacetat,

0 bis 40 Gew.-% ein oder mehreren Alkenen,

0 bis 40 Gew.-% ein oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylcarbonsäuren, der (Meth)-Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren, ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren,

0,5 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigter Carbonsäureamide oder deren Derivate,

in Gegenwart von 0,1 bis 5 Gew.-% ein oder mehrerer Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Emulgatoren, und Persulfat-Initiator,

wobei die Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung ohne Zusatz von Schutzkolloiden durchgeführt wird.

Die Angaben in Gew.-% sind dabei jeweils auf das Gesamtgewicht der Comonomere bezogen.

Geeignete Alkene sind beispielsweise Ethylen, Propen, Butadien, vorzugsweise Ethylen und Butadien, insbesondere Ethylen.

Bevorzugte Vinylester mit 6 bis 12 C-Atomen sind Vinylethylhexanoat, Vinyllaurat, Vinylester von alpha-verzweigten, tertiären Carbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen wie VeoVa9<sup>R</sup>, VeoVa10<sup>R</sup> oder VeoVa11<sup>R</sup>. Bevorzugt werden die Vinylester von alpha-verzweigten, tertiären Carbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen.

Bevorzugte Carbonsäureamide sind Acrylamid, Methacrylamid. Bevorzugte Carbonsäureamid-Derivate sind N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Butoxymethyl-Acrylamid, N-Butoxymethyl-Methacrylamid, N-Isobu-

toxymethyl-Acrylamid und N-Isobutoxymethyl-Methacrylamid, Besonders bevorzugt sind Acrylamid und Methacrylamid; insbesondere Acrylamid.

Beispiele für Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind deren Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, t-Butyl- und 2-Ethylhexylester. Beispiele für weitere copolymerisierbare, ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomere sind Styrol, Vinylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure sowie deren Monoester und Diester, Maleinsäureanhydrid, 2-Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure. Beispiele für mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere sind Divinyladipat, 1,9-Decadien, Allylmethacrylat, Triallylcyanurat und vernetzende Comonomere wie Acrylamidoglykol-Säure (AGA), Methacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), Polyglykoldimethacrylat. Weitere Beispiele sind Si-haltige Monomere wie gamma-Acryloxypropyltriethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Comonomerphase 60 bis 98 Gew.-% Vinylacetat, 0 bis 30 Gew.-% Ethylen und 2 bis 10 Gew.-% ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide oder deren Derivate.

Die Herstellung nach dem Verfahren der wäßrigen Emulsionspolymerisation wird bei einer Polymerisationstemperatur von im allgemeinen 35°C bis 95°C, bevorzugt bei 40°C bis 80°C durchgeführt. Zur Initiierung der Polymerisation geeignete Persulfate sind Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat. Die Initiatormenge beträgt vorzugsweise 0.01 bis 1.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Persulfate in Kombination mit der entsprechenden Menge an Reduktionsmittel eingesetzt. Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Alkaliformaldehydsulfoxylate, Hydroxymethansulfinsäure, Ascorbinsäure oder Natriumsulfit.

Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkalimetallsalze von Di-C<sub>4</sub>- bis -C<sub>12</sub>-Alkylestern der Sulfobernsteinsäure; geeignet sind auch Alkalimetall- und Ammoniumsalze von C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylsulfaten, von ethoxylierten Alkanolen mit C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylrest und einem EO-Grad von 3 bis 50, von ethoxylierten C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylphenolen mit einem EO-Grad von 3 bis 50, von C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfonsäuren, von C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylarylsulfonsäuren und von Sulfonaten ethoxylierter, linearer und verzweigter C<sub>8</sub>- bis C<sub>36</sub>-Alkylalkohole mit einem EO-Grad von 3 bis 50. Geeignete nichtionische Emulgatoren sind beispielsweise ethoxylierte Fettalkohole mit C<sub>8</sub>- bis C<sub>36</sub>-Alkylrest und einem Ethoxylierungsgrad (EO-Grad) von 3 bis 50; ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest und einem EO-Grad von 3 bis 50.

Vorzugsweise wird in Gegenwart von anionischem Emulgator oder von Kombinationen aus anionischem und nichtionischem Emulgator polymerisiert. Besonders bevorzugt werden Kombinationen aus Alkalimetallsalzen von Di-C<sub>4</sub>- bis -C<sub>12</sub>-Alkylestern der Sulfobernsteinsäure und aus ethoxylierten Fettalkoholen mit C<sub>8</sub>- bis C<sub>36</sub>-Alkylrest und einem Ethoxylierungsgrad (EO-Grad) von 3 bis 50. Die Gesamtmenge an Emulgator beträgt vorzugsweise 0.1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0.5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren.

Die Polymerisation kann im Batchverfahren, wobei alle Komponenten im Reaktor vorgelegt werden, und im Dosierverfahren, wobei einzelne oder mehrere Komponenten während der Polymerisation zugeführt werden, durchgeführt werden. Bevorzugt wird eine Vorgehensweise bei der ein Teil der Vinylacetat- bzw. Vinylestermonomere vorgelegt wird und der Rest während der Polymerisation zudosiert wird. Der Carbonsäureamid-Anteil wird vorzugsweise vollständig zudosiert. Die Initiatoren werden vorzugsweise vollständig zudosiert. Der Emulgatoranteil wird vorzugsweise teilweise vorgelegt und der Rest während der Polymerisation zudosiert. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden. Die Dosierungen können mit konstanter Rate und mit wechselnden Raten durchgeführt werden.

Sollen beispielsweise gasförmige Reaktionskomponenten, wie Ethylen, eingesetzt werden, kann die Emulsionspolymerisation auch unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Wird unter Druck gearbeitet, sind Drücke von 5 bar bis 100 bar bevorzugt. Entscheidend ist beispielsweise die Zielmenge an Ethylen, die einpolymerisiert werden soll.

Zur Steuerung des Molekulargewichts können während der Polymerisation regelnde Substanzen eingesetzt werden. Sie werden üblicherweise in Mengen zwischen 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt und separat oder auch vorgemischt mit den Reaktionskomponenten dosiert. Beispiele solcher Substanzen sind Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure, Mercaptopropionsäuremethylester, Isopropanol und Acetaldehyd.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wäßrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 65 Gew.-%. Zur Herstellung der schutzkolloidfreien, in Wasser redispersiblen Dispersionspulver werden die wäßrigen Dispersionen ohne Zusatz von Schutzkolloiden sprühtrocknet oder gefriergetrocknet. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühtrocknet.

Bei der Sprühtrocknung kann auf die bekannten Vorrichtungen, wie zum Beispiel Versprühen durch Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe, in einem gegebenenfalls erhitzten Trockengasstrom, vorzugsweise Luft, zurückgegriffen werden. Im allgemeinen werden Temperaturen über 250°C als Eintrittstemperatur des Trockengases nicht angewandt. Die Austrittstemperaturen des Trockengases liegen im allgemeinen im Bereich von 45 bis 100°C, bevorzugt 55 bis 90°C, je nach Anlage, Polymerzusammensetzung und gewünschtem Trocknungsgrad.

Zur Trocknung werden die Dispersionen auf einen Festgehalt von 10 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-% eingestellt. Für die Sprühtrocknung hat sich eine Viskosität des Gesamtsystems von bis zu 1000 mPa.s bewährt. Bei der Verdüsung hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 1.5 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen.

Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit durch Verbesserung der Verblockungsstabilität, insbesondere bei Pulvern mit niedriger Glasübergangstemperatur, kann das erhaltene Pulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugsweise bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, versetzt werden. Dies erfolgt vorzugsweise, solange das Pulver noch fein verteilt ist, beispielsweise noch im Trockengas suspendiert ist. Insbesondere wird das Antiblockmittel getrennt aber gleichzeitig mit der Dispersion in die Trocknungsvorrichtung dosiert. Beispiele für Antiblockmittel sind fein gemahlene Aluminiumsilikate, Kieselgur, kolloidales Silicagel, pyrogene Kieselsäure, Fällungskieselsäure, Micro-Silica, Leichtspat, Kaolin, Talkum, Zemente, Diatomeenerde, Calciumcarbonat oder Magnesiumhydroxysilikat.

Die mit den erfindungsgemäßen Verfahrensweisen erhältlichen schuttkolloidfreien Dispersionen und Dispersionspulver eignen sich als Bindemittel für Beschichtungen, Klebemittel, Putze und Anstriche. Besonders geeignet sind die schuttkolloidfreien Dispersionen und Dispersionspulver als Bindemittel für Beschichtungsmittel und Klebemittel für Textilien, und als Additive zur Veredelung von Bindemitteln in der Bauindustrie, insbesondere als Zusätze zu Beton, Bauklebern, Mörteln und Spachtelmassen.

#### Beispiel 1

##### Herstellung einer schuttkolloidfreien Dispersion

In einem Autoklaven mit 570 Liter Volumen, Rührer und Zuläufen für vier Dosierungen sowie Ethylenversorgung wurden 70.7 kg Wasser, 0.2 kg Essigsäure, 0.2 kg Diisohexylsulfosuccinat, 0.25 kg 10%-ige Natronlauge und 14.7 kg Vinylacetat vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Die Drehzahl betrug 140 Upm. Anschließend wurden 60 bar Ethylen aufgedrückt. Nach Erreichen der Reaktionsbedingungen wurde die Initiator dosierung (35 kg 3%-ige Kaliumpersulfat-Lösung und 35 kg 1.5%-ige Na-Formaldehydsulfoxylat-Lösung) gestartet. Nach 25 min wurde die Monomer dosierung (242.5 kg Vinylacetat, 13.2 kg VeoVa10) und die Emulgator dosierung (26.4 kg Wasser, 0.8 kg 10%-ige NaOH, 36.6 kg 30 %-ige Acrylamid-Lösung, 2.75 kg 50%-ige Acrylamidopropansulfonsäure-Lösung, 3.4 kg 40%-ige Lösung eines sulfatisierten Alkylethoxylats mit 15 EO-Einheiten) gestartet. Beide Dosierungen liefen 5 Stunden. Die Innentemperatur wurde so geregelt, daß eine Reaktionstemperatur von 75°C beibehalten wurde. Der Druck wurde bis Monomer dosierende konstant auf 60 bar gehalten. Nach Ende der Monomer dosierung wurde der Initiator noch 1 h weiter dosiert. Danach wurde der Ansatz gekühlt und ab 60°C in einen geeigneten Kessel entspannt, wodurch überschüssiges Ethylen in das Abgassystem entsorgt wurde. Man erhielt eine Dispersion mit einem Polymergehalt von 60.2%. Die dynamische Glasktemperatur betrug -1°C.

#### Beispiel 2

##### Herstellung eines schuttkolloidfreien Dispersions-Pulvers

Die Dispersion aus Beispiel 1 wurde in einem konventionellen Sprühtrockner bei einer Eingangstemperatur von 120°C und einer Ausgangstemperatur von 80°C, unter Zugabe von 10 Gew.-% handelsüblichem Antiblockmittel, zu einem gut rieselfähigen Pulver getrocknet.

#### Beispiel 3

##### Herstellung einer schuttkolloidfreien Dispersion

In einen Autoklaven mit 570 Liter Volumen, Rührer und Zuläufe für vier Dosierungen sowie Ethylenversorgung wurden 70.2 kg Wasser, 0.2 kg Essigsäure, 0.2 kg Diisohexylsulfosuccinat, 0.25 kg 10%-ige Natronlauge und 14.7 kg Vinylacetat vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Die Drehzahl betrug 140 Upm. Anschließend wurden 70 bar Ethylen aufgedrückt. Nach Erreichen der Reaktionsbedingungen wurde die Initiator dosierung (53 kg 3%-ige Kaliumpersulfat-Lösung und 53 kg 1.5%-ige Na-Formaldehydsulfoxylat-Lösung) gestartet. Nach 25 min wurde die Monomer dosierung (139 kg Vinylacetat, 66 kg VeoVa10) und die Emulgator dosierung (21.1 kg Wasser, 0.7 kg 10%-ige NaOH, 29.2 kg 30%-ige Acrylamid-Lösung, 2.2 kg 50%-ige Acrylamidopropansulfonsäure-Lösung, 2.7 kg einer 40%-igen Lösung eines sulfatisierten Alkylethoxylats mit 15 EO-Einheiten) gestartet. Beide Dosierungen liefen 5 Stunden. Die Innentemperatur wurde so geregelt, daß eine Reaktionstemperatur von 75°C beibehalten wurde. Der Druck wurde bis Monomer dosierende konstant auf 70 bar gehalten. Nach Ende der Monomer dosierung wurde der Initiator noch 1 h weiter dosiert. Danach wurde der Ansatz gekühlt und ab 60°C in ein geeigneten Kessel entspannt.

Man erhielt eine Dispersion mit einem Polymergehalt von 54.5 %. Die dynamische Glasktemperatur betrug -14°C.

#### Beispiel 4

##### Herstellung eines schuttkolloidfreien Dispersionspulvers

Die Dispersion aus Beispiel 3 wurde analog der Vorgehensweise aus Beispiel 2 zu einem gut rieselfähigen Pulver getrocknet.

#### Vergleichsbeispiel 1

##### Herstellung einer schuttkolloidfreien Dispersion mit Acrylsäureanteil anstelle Acrylamidanteil

In einen Autoklaven mit 5 Liter Volumen, Rührer und Zuläufe für vier Dosierungen sowie Ethylenversorgung wurden 804 g Wasser, 10.3 g Essigsäure, 1.5 g Diisohexylsulfosuccinat, 8 g 10 %-ige Natronlauge und 115 g Vinylacetat vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Die Drehzahl betrug 300 Upm. Anschließend wurden 75 bar Ethylen aufgedrückt. Nach Erreichen der Reaktionsbedingungen wurde die Initiator dosierung (700 g 3%-ige Kaliumpersulfat-Lösung und 700 g 1.5%-ige Na-Formaldehydsulfoxylat-Lösung) gestartet. Nach 25 min wurde die Monomer dosierung (1250 g Vinylacetat, 340 g VeoVa10) und die Emulgator dosierung (667 kg Wasser, 5 g 10. %-ige NaOH, 85.5 g Acrylsäure, 17.1 g 50%ige Acrylamidopropansulfonsäure-Lösung, 21.4 g einer 40%-igen Lösung eines sulfatisierten Alkylethoxylats mit 15 EO-Einheiten) gestartet. Beide Dosierungen liefen 5 Stunden. Die Innentemperatur wurde so geregelt, daß eine Re-

aktionstemperatur von 75°C beibehalten wurde. Der Druck wurde bis Monomerdosierende konstant auf 70 bar gehalten. Nach Ende der Monomerdosierung wurde der Initiator noch 1 h weiter dosiert. Danach wurde der Ansatz gekühlt und ab 60°C in ein geeigneten Kessel entspannt.

Man erhielt eine Dispersion mit einem Polymergehalt von 39.6 %. Die dynamische Glasstemperatur betrug -8°C.

#### Vergleichsbeispiel 2

#### Herstellung eines schutzkolloidfreien Dispersionspulvers

Die Dispersion aus Vergleichsbeispiel 1 wurde analog der Vorgehensweise aus Beispiel 2 zu einem gut rieselfähigen Pulver getrocknet.

#### Vergleichsbeispiel 3

#### Herstellung einer schutzkolloidfreien Dispersion analog DE-A 22 22 033

Es wurde analog dem Beispiel aus der DE-A 22 22 033 vorgegangen. Die Polymerisation konnte nicht initiiert werden. Es wurde keine Dispersion erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 4

Es wurde eine schutzkolloidfreie Dispersion analog dem Beispiel aus der EP-A 518406 mit einem Gewichtsverhältnis VA/VV5 von 70/30 hergestellt.

Man erhielt eine Dispersion mit einem Polymergehalt von 54.4 %. Die dynamische Glasstemperatur betrug 17°C.

#### Vergleichsbeispiel 5

Die gemäß Vergleichsbeispiel 5 erhaltene schutzkolloidfreie Dispersion wurde analog der verfahrensweise aus Beispiel 2 sprühtrocknet.

Zur Prüfung der Dispersionen und Dispersionspulver aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde die Redispergierbarkeit von Polymerfilmen hergestellt mit den Dispersionen getestet, die Redispergierbarkeit der Dispersionspulver getestet, und die Wasserfestigkeit von mit Dispersionspulver modifiziertem Zement überprüft.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

#### Meßmethoden

#### Redispergierbarkeit der mit den Dispersionen erhältlichen Polymerfilme

Auf einer Glasplatte wurde mit Hilfe eines Rakels ein Dispersionsfilm mit einer Naßschichtstärke von 500 µm gezogen. Der Film wurde dann 24 h bei 60°C getrocknet. Zur Überprüfung der Redispergierbarkeit wurde mittels einer Pipette ein Wassertropfen auf den Film aufgesetzt. Nach 60 sec wurde der Wassertropfen auf dem Film verrieben und die Redispergierbarkeit visuell beurteilt.

Note 1: Film redispergiert sofort; Note 2: Film redispergiert langsam; Note 3: Film redispergiert nur partiell; Note 4: Film redispergiert gar nicht.

#### Redispergierbarkeit der Dispersionspulver

Das durch Sprühtrocknung erhaltene Pulver wurde mit gleichen Gewichtsteilen Wasser versetzt und 5 min gerührt bis eine homogene Dispersion erhalten wurde. Anschließend wurde diese Dispersion in eine skalierte Glasröhre (7 mm×10 cm) gegeben und das Ausmaß der Sedimentation nach 24 Stunden von nicht redispergierten Teilen beobachtet.

Note 1: kein Sediment; Note 2: 0.1 mm Absitz; Note 3: 0.5 mm Absitz; Note 4: 1 mm Absitz; Note 5: > 1 mm Absitz.

#### Wasserfestigkeit des Zementfilms

Aus gleichen Gewichtsteilen Zement (CEMI 32.5) und Dispersionspulver wurde ein Trockenmörtel bereitet der durch Zugabe von Wasser in eine gebrauchsfertige Masse überführt wurde. Mit Hilfe einer Rakel wurde ein Zementfilm einer Schichtdicke von 500 µm gezogen, der 48 h bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Auf diesen Zementfilm wurde mittels einer Pipette ein Wassertropfen aufgesetzt und die Wasserfestigkeit des Films durch Reiben mit dem Finger visuell beurteilt.

Note 1: Wasserfest; Note 2: Film zerfällt teilweise (geringe Wasserfestigkeit); Note 3: Film zerfällt vollständig (nicht wasserfest).

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen im Dispersionsfilm und im Pulver eine gute Redispergierbarkeit, während der Zementfilm gegen Wasser inert ist. Die Vergleichsbeispiele hingegen zeigen, daß die jeweiligen Produkte nicht hinreichend redispergierbar sind und in der zementären Anwendung Wasseranfälligkeit induzieren.

Tabelle

Beispiel	Redispergierbarkeit Dispersionsfilm	Redispergierbarkeit Pulver	Wasserfestigkeit Zementfilm
Beispiel 1	1	-	-
Beispiel 2	-	2	1
Beispiel 3	1	-	-
Beispiel 4	-	2	1
Vergleichsbeispiel 1	4	-	-
Vergleichsbeispiel 2	-	4	3
Vergleichsbeispiel 3	-	-	-
Vergleichsbeispiel 4	4	-	-
Vergleichsbeispiel 5	-	5	3

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von schutzkolloidfreien, wäßrigen Dispersionen von Vinylester-Copolymerisaten durch radikalische Emulsionspolymerisation von 40 bis 99,5 Gew.-% Vinylacetat, 0 bis 40 Gew.-% ein oder mehrere Alkene, 0 bis 40 Gew.-% ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Vinylester von C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylcarbonsäuren, der (Meth)Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren, ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Gegenwart von 0,5 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigter Carbonsäureamide oder deren Derivate, 0,1 bis 5 Gew.-% ein oder mehrerer Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Emulgatoren, und mit Persulfat-Initiator polymerisiert wird.
- Verfahren zur Herstellung von schutzkolloidfreien, in Wasser redispergierbaren Dispersionspulvern durch Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung von schutzkolloidfreien, wäßrigen Dispersionen von Vinylester-Copolymerisaten erhältlich durch radikalische Emulsionspolymerisation von 40 bis 99,5 Gew.-% Vinylacetat, 0 bis 40 Gew.-% ein oder mehreren Alkenen, 0 bis 40 Gew.-% ein oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylcarbonsäuren, der (Neth)Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren, ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren, 0,5 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigter Carbonsäureamide oder deren Derivate, in Gegenwart von 0,1 bis 5 Gew.-% ein oder mehrerer Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Emulgatoren, und Persulfat-Initiator, wobei die Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung ohne Zusatz von Schutzkolloiden durchgeführt wird.
- Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 oder 2 als Bindemittel und Additive für Beschichtungen, Klebemittel, Putze und Anstriche.
- Verwendung der Verfahrensprodukte nach Anspruch 1 oder 2 als Zusätze zu Beton, Bauklebern, Mörteln, Spachtelmassen.